

LIQUID CRYSTAL DEVICE

Publication Number: 09-068701 (JP 9068701 A) , March 11, 1997

Inventors:

- KURIYAMA TAKESHI
- TAKEUCHI KIYOBUMI
- OGAWA HIROSHI

Applicants

- DAINIPPON INK & CHEM INC (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 07-225195 (JP 95225195) , September 01, 1995

International Class (IPC Edition 6):

- G02F-001/1333
- C09K-019/30
- G02F-001/13

JAPIO Class:

- 29.2 (PRECISION INSTRUMENTS--- Optical Equipment)
- 13.9 (INORGANIC CHEMISTRY--- Other)

JAPIO Keywords:

- R011 (LIQUID CRYSTALS)

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid crystal device that can be driven at low voltage, has high contrast and visual angle characteristics, and wide operational temperature range so that it can be driven with high contrast even in a low temperature range, and that the device has uniform display characteristics and is useful for a decorative display such as an advertizing sign used in outdoor, a display device such as a clock, or a device to control light of an illuminating device.

SOLUTION: This device consists of two substrates in which at least one is transparent and each having a transparent electrode layer, and a light- controlling layer held between these substrates. The light-controlling layer contains a liquid crystal material and a transparent solid material obtained by polymerization of a polymerizable composition containing (a) (meth)acrylate having two or more polymerizable vinyl groups, (b) straight-chain alkyl(meth)acrylate having one polymerizable vinyl group, and (c) branched alkyl, branched alkenyl or alicyclic alkyl(meth)acrylate having one polymerizable vinyl group. The product $\Delta n \cdot d$ of the light-controlling layer ranges 0.35 to 0.8, wherein d (μm) is the layer thickness of the light-controlling layer and Δn is the anisotropy of double refraction of the liquid crystal material.

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.
Dialog® File Number 347 Accession Number 5453901

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 6 8 7 0 1

(43) 公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/1333			G 0 2 F 1/1333	
C 0 9 K 19/30		9279-4 H	C 0 9 K 19/30	
G 0 2 F 1/13	5 0 0		G 0 2 F 1/13 5 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 O L

(全 2 3 頁)

(21) 出願番号 特願平7-225195

(22) 出願日 平成7年(1995)9月1日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 栗山 毅

埼玉県上尾市小敷谷795-1-2-302

(72) 発明者 竹内 清文

東京都板橋区高島平1-12-14-103

(72) 発明者 小川 洋

千葉県船橋市古作4-16-5

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 液晶デバイス

(57) 【要約】

【課題】 低電圧駆動、高コントラストで、広い視角特性を有し、低温温度域においても高コントラストで駆動し広い動作温度範囲を達成し、かつ均一でムラのない表示特性を達成し、屋外等で使用される広告板等の装飾表示板や時計等の表示装置、又は照明装置の調光等に使用される装置に有用な液晶デバイスを提供すること

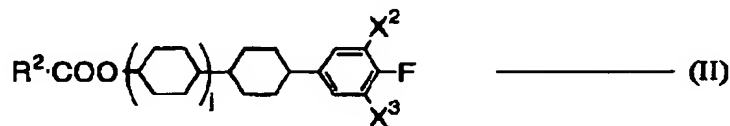
【構成】 透明性電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に、(a) 重合性ビニル基を2個以上有する(メタ)アクリレート、(b) 重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート及び(c) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル、分岐アルケニル又は脂環式アルキル(メタ)アクリレートを含む重合性組成物を重合して成る透明性固体物質及び液晶材料を含む調光層であって、調光層の層厚 d (μm) と液晶材料の複屈折率異方性 Δn の積 $\Delta n \cdot d$ が $0.35 \sim 0.8$ の範囲にある調光層を挟持して成る液晶デバイス。

1

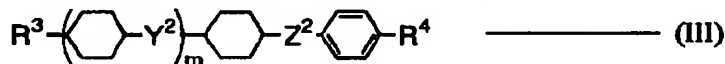
【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明性電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間に挟持された調光層を有し、該調光層が液晶材料及び透明性固体物質を含有する光散乱形液晶デバイスにおいて、

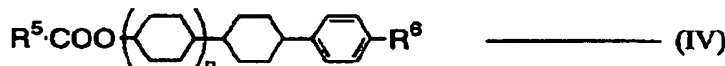
- (1) 2枚の基板が1組の偏光手段で挟持され、
- (2) 液晶材料が、調光層の層厚 d (μm)と液晶材料の複屈折率異方性 Δn の積 $\Delta n \cdot d$ が0.35~0.80の範囲となる液晶材料であり、
- (3) 透明性固体物質が、(a) 重合性ビニル基を2個以上有する(メタ)アクリレート、
- (b) 重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート及び
- (c) (c-1) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、(c-2) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート又は(c-3) 重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートを含有する重合性組成物を重合し



(式中、 R^2 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 j は、0又は1を表わし、 X^2 及び X^3 は、各々独立的にH又はFを表わす。) で表わされる化合物からなる第1の化合物群から選ばれる1種*



(式中、 R^3 及び R^4 は、各々独立的にアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 m は0又は1を表わし、 Y^2 及び Z^2 は、各々独立的に、単結合、※



(式中、 R^5 及び R^6 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 n は、0又は1を表わ★



(式中、 R^7 は、炭素原子数2~7のアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R^8 は、炭素原子数1~8のアルキル基又はアルケニル基を表わし、 Y^3 は、単結合、-COO-、-C₂H₄-を表わす。) から成る第2の化合物群から選ばれる1種類以上の化合物を含有することを特徴とする請求項3記載の液晶デバイス。

【請求項5】 調光層が液晶材料の連続層中に透明性固体物質が三次元網目状に存在することを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の液晶デバイス。

【請求項6】 前記調光層中の液晶材料の割合が70~90重量%の範囲にある請求項1、2、3、4又は5記載の液晶デバイス。

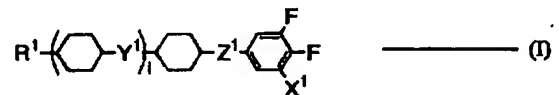
2

て成る透明性固体物質であることを特徴とする液晶デバイス。

【請求項2】 前記液晶材料のネマチック相-等方性液体相転移温度 T_{NI} が80~150℃にある請求項1記載の液晶デバイス。

【請求項3】 前記液晶材料が、(i-1) 一般式(I)

【化1】



(式中、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基を表わし、 i は、0又は1を表わし、 X^1 は、H又はFを表わし、 Y^1 及び Z^1 は、各々独立的に、単結合、-COO-又は-C₂H₄-を表わす。) で表わされる化合物及び(i-2) 一般式(II)

【化2】

*類以上の化合物を含有する液晶組成物であることを特徴とする請求項1又は2記載の液晶デバイス。

【請求項4】 更に、(ii-1) 一般式(III)

【化3】

※-COO-又は-C₂H₄-を表わす。) で表わされる化合物、(ii-2) 一般式(IV)

【化4】

★す。) で表わされる化合物及び(ii-3) 一般式(V)

【化5】

【請求項7】 1組の偏光手段が直交ニコル状態にあることを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の液晶デバイス。

【請求項8】 偏光手段の一方の外面に少なくとも1つの有色フィルムを配置したことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の液晶表示装置。

【請求項9】 有色フィルムの色が、赤、黄、緑又は青のいずれかであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の液晶表示装置。

【請求項10】 偏光手段の有色フィルムを配置した面とは反対側の面に少なくとも1つの光源を配置したことを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8又

は 9 記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、赤外から紫外の光に対し、直線偏光した入射光をそのままの状態透過させる調光機能、又は、楕円偏光、円偏光或いは 90° ずれた直線偏光に変換して透過させる調光機能を有する液晶デバイスに関し、この調光機能が入射角の変化に伴って現れる波長依存性を抑制した調光層を有する液晶デバイスに関する。

【0002】

【従来の技術】光散乱形液晶デバイスとしては、例えば、特表昭 58-501631 号公報、米国特許第 4435047 号、或いは特表昭 61-502128 号公報、特開昭 62-2231 号公報等には、ポリマー中に液晶滴を分散させ、そのポリマーをフィルム化する液晶デバイスが開示されている。これらの公報に開示された液晶デバイスは、液晶材料の個々の屈折率とポリマーの屈折率との一致不一致を最適化することを必須としている。また、米国特許第 5,304,323 号明細書、特開平 1-198725 号公報には、表示特性として重視される低電圧駆動性、高コントラスト、時分割駆動性を可能にする液晶デバイスが開示されている。これらの公報に開示された液晶デバイスは、液晶材料が連続層を形成し、この連続層中に高分子物質が三次元網目状に分布した構造を有する。

【0003】コントラストの視角依存性の問題を解決した液晶デバイスとして、特開平 4-212928 号公報、特開平 5-5869 号公報及び特開平 5-19250 号公報等には、光散乱形液晶デバイスと偏光板を組み合わせた液晶デバイスが提案されている。

【0004】しかしながら、光散乱形液晶デバイスに偏光板を組み合わせた液晶デバイスであっても、コントラストの視角依存性の問題を完全に解決したものではなかった。

【0005】このような問題を解決する方法として、特開平 4-212928 号公報には、光散乱層の両側に更に光学異方性フィルムを配置した光散乱型液晶デバイスが開示されている。

【0006】光散乱型液晶デバイスにおいても、なお、視角依存性が存在する原因は、光散乱を強くし、より白い状態が得られるように設計された調光層にあり、調光層の厚み d (μm) と液晶材料の大きな複屈折率 Δn とに起因していることが挙げられる。

【0007】従来の光散乱型液晶デバイスにおいては、その調光層の厚み d (μm) が $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のものが多用されており、また、調光層中の液晶材料の複屈折率 Δn は、0.2 前後かそれ以上のものが多用されている。従って、両者の積 $\Delta n \cdot d$ は、2.0 以上であった。

【0008】本発明者らは、特願平 6-258091 号において、偏光手段によって得られた直線偏光した光を利用した液晶デバイスでも、これに適した調光層により、より広い視角でコントラストを悪化させない方法を提案している。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述の問題以外に、液晶デバイスを、特に屋外等で使用される広告板等の装飾表示板や時計等の表示装置、又は照明装置の調光等に使用される装置に用いる場合、このような液晶デバイスに要求される表示特性として、動作温度範囲の広さが重視されている。しかしながら、これに適した液晶材料としては、現在もまだ十分なものが得られていないのである。さらには、実用駆動温度となる -10°C 以下の低温域での駆動において、電界印加した状態から、電界を除いても光量がもとの状態に戻らない現象が起こり、この温度域ではコントラストが大幅に悪化し、駆動可能と言えど、実質的にコントラストが非常に低いという実用上の問題点（以下、「低温メモリー現象」）をも抱えている。

【0010】更に、前述の如き屋外等で使用される広告板等の装飾表示板や時計等の表示装置、又は照明装置の調光等に使用される液晶デバイスは表示面積が比較的大きいものが必要である。従って、均一でムラのない表示特性が要求されている。また、液晶デバイスの作製条件の改善も必要となっている。

【0011】本発明が解決しようとする課題は、低電圧駆動、高コントラストで、広い視角特性を有し、低温温度域においても高コントラストで駆動し広い動作温度範囲を達成し、かつ均一でムラのない表示特性を達成し、屋外等で使用される広告板等の装飾表示板や時計等の表示装置、又は照明装置の調光等に使用される装置に有用な液晶デバイスを提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、液晶デバイスの調光層について鋭意検討した結果、上記の課題を解決するに至った。

【0013】即ち、本発明は上記課題を解決するために、透明性電極層を有する少なくとも一方が透明な 2 枚の基板間に挟持された調光層を有し、該調光層が液晶材料及び透明性固体物質を含有する光散乱形液晶デバイスにおいて、

(1) 2 枚の基板が 1 組の偏光手段で挟持され、

(2) 液晶材料が、調光層の層厚 d (μm) と液晶材料の複屈折率異方性 Δn の積 $\Delta n \cdot d$ が $0.35 \sim 0.80$ の範囲となる液晶材料であり、

(3) 透明性固体物質が、(a) 重合性ビニル基を 2 個以上有する (メタ) アクリレート、

(b) 重合性ビニル基を 1 個有する直鎖アルキル (メタ) アクリレート及び

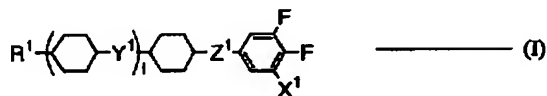
5

(c) (c-1) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、(c-2) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート又は(c-3) 重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートを含有する重合性組成物を重合して成る透明性固体物質であることを特徴とする液晶デバイスを提供する。

【0014】また、本発明は上記課題を解決するために、上記液晶デバイスにおいて、液晶材料が、(i-1) 一般式(I)

【0015】

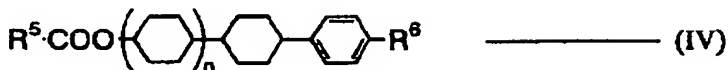
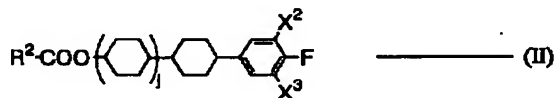
【化6】



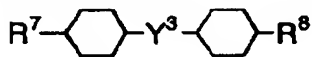
【0016】(式中、 R^1 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基を表わし、 i は、0又は1を表わし、 X^1 は、H又はFを表わし、 Y^1 及び Z^1 は、各々独立的に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4-$ を表わす。)で表わされる化合物及び(i-2) 一般式(I)

【0017】

【化7】



【0023】(式中、 R^5 及び R^6 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基を表わし、 n は、0又は1を表わす。)で表わされる化合物及び(ii-3) *



【0025】(式中、 R^7 は、炭素原子数2~7のアルキル基又はアルケニル基を表わし、 R^8 は、炭素原子数1~8のアルキル基又はアルケニル基を表わし、 Y^3 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ を表わす。)から成る第2の化合物群から選ばれる1種類以上の化合物を含有する液晶デバイスを提供する。

【0026】本発明の液晶デバイスにおける第1の特徴は、調光層を構成する透明性固体物質として、(a) 重合性ビニル基を2個以上有する(メタ)アクリレート、

(b) 重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート及び(c) 重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート又は重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートを含有する重合性組成物を重合して成る透明

6

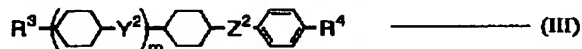
【0018】(式中、 R^2 は、アルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基を表わし、 j は、0又は1を表わし、 X^2 及び X^3 は、各々独立的にH又はFを表わす。)で表わされる化合物からなる第1の化合物群から選ばれる1種類以上の化合物を含有することを特徴とする液晶デバイスを提供する。

【0019】さらに、本発明は上記課題を解決するために、上記液晶デバイスにおいて、液晶材料が上記第1の化合物群から選ばれる1種類以上の化合物及び(ii-

1) 一般式(III)

【0020】

【化8】



【0021】(式中、 R^3 及び R^4 は、各々独立的にアルキル基、アルケニル基又はアルコシアルキル基を表わし、 m は0又は1を表わし、 Y^2 及び Z^2 は、各々独立的に、単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}_2\text{H}_4-$ を表わす。)で表わされる化合物、(ii-2) 一般式(IV)

【0022】

【化9】

*一般式(V)

【0024】

【化10】



性固体物質を用いることにより、実用上問題となっていた低温メモリー現象を低減することができ、これにより液晶デバイスが低温温度域で駆動することを見い出したことにある。

【0027】本発明で使用する重合性ビニル基を2個以上有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン及びペンタエリスリトール等のジ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；ネオペンチルグリコール1モルに2モル以上のエチレンオキサイド若しくはプロピレンオキサイドを付加して得たジオールのジ(メタ)アクリレート；トリメチ

ロールプロパン 1 モルに 3 モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たトリオール（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレート；ビスフェノール A 1 モルに 2 モル以上のエチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドを付加して得たジオールのジ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート；ピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジアクリレート；直鎖脂肪族ジアクリレート；ポリオレフィン変性ネオペンチルグリコールジアクリレート；エポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、フルオロ（メタ）アクリレート、シリコン（メタ）アクリレート；トリスー（ヒドロキシエチル）ーイソシアヌル酸のポリ（メタ）アクリレート；トリスー（ヒドロキシエチル）ーリン酸のポリ（メタ）アクリレート；ジー（ヒドロキシエチル）ージシクロペンタジエンのジ（メタ）アクリレート；イソシアヌレート環を分子内に有するジ又はトリ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0028】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する直鎖アルキル（メタ）アクリレートは、低極性による液晶分子とのアンカーリング力低下により低電圧駆動化させる効果が大きく、液晶デバイスの駆動特性として好ましい。重合性ビニル基を 1 個有する直鎖アルキル

（メタ）アクリレートにおける直鎖アルキル基の炭素原子数は、5～23 の範囲が好ましく、8～18 の範囲がより好ましい。直鎖アルキル基の炭素原子数が 5 よりも少ない場合、液晶デバイスにおける低電圧駆動化の効果が小さく、また、直鎖アルキル基の炭素原子数が 23 よりも多い場合、ポリマーネットワークの均一性が低下する傾向にあるので、好ましくない。

【0029】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する直鎖アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、アミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ペヘニル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0030】重合性ビニル基を 1 個有する直鎖アルキル（メタ）アクリレートの使用割合は、少なすぎると低電圧駆動化の効果が小さくなり、多すぎるとポリマーネットワークの均一性が低下する傾向にあるため、重合性組成物中の 5～80% の範囲が好ましく、20～70% の範囲がより好ましい。

【0031】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する分岐アルキル（メタ）アクリレート、重合性ビニル

基を 1 個有する分岐アルケニル（メタ）アクリレート又は重合性ビニル基を 1 個有する脂環式アルキル（メタ）アクリレートから成る群から選ばれる重合性化合物は、分岐鎖や環構造によるバルキーな立体構造により、低温時において液晶分子の配向を阻害し、低温メモリー現象を抑制する。また、直鎖体同様に低極性であるため、低電圧駆動に効果がある。

【0032】重合性ビニル基を 1 個有する分岐アルキル（メタ）アクリレートにおける分岐アルキル基の長鎖部分が短いと、低電圧駆動化の効果が小さくなり、逆に、分岐アルキル基の長鎖部分が長すぎると低温メモリー現象の抑制効果が小さくなる傾向にあるので、分岐アルキル基の長鎖部分の炭素原子数は、5～25 の範囲が好ましく、炭素原子数 10～24 の範囲がより好ましい。

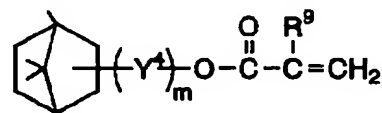
【0033】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する分岐アルキル（メタ）アクリレート及び重合性ビニル基を 1 個有する分岐アルケニル（メタ）アクリレートは、例えば、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、イソトリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、イソバルミチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、イソイコシル（メタ）アクリレート、ネニル（メタ）アクリレート、ネロリジル（メタ）アクリレート、ファルネジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0034】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する分岐アルキル（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、共栄社化学社製の「IM-A」（イソミリスチルアクリレート）、「IS-A」（イソステアリルアクリレート）、「IS」（イソステアリルメタアクリレート）等を挙げることができる。

【0035】本発明で使用する重合性ビニル基を 1 個有する脂環式アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロヘプタン、ビシクロヘプタン、ノルボルネン、ビシクロペンタン、ビシクロオクタン、トリシクロヘプタン、トリシクロデカン、コレステロイド等の炭化水素環骨格を分子内に有する（メタ）アクリレート誘導体を挙げることができる、具体的には、一般式

【0036】

【化 11】



【0037】（式中、 Y^1 は、炭素原子数 1～10 の分岐アルキル鎖を有していても良いアルキレン基であり、該基中の互いに隣接しない任意の $-CH_2-$ が、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ によって置換されていても良く、 R^9 は、水素原子またはメチル基を表

わし、mは、0～8を表わす。)で表わされる誘導体等を挙げることができる。

【0038】本発明で使用する重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートは、市販品としては、例えば、共栄社化学社製の「IB-XA」(イソボニルアクリレート)、「IB-X」(イソボニルメタクリレート)、東亜合成化学社製の「M-152」(トリシクロデカンアクリレート)、日立化成社製の「FA511A」(ビスシクロペンテニルアクリレート)、「FA512A」(ビスシクロペンテニルオキシエチルアクリレート)、「FA513A」(トリシクロデカニルアクリレート)、「FA513M」(トリシクロデカニルメタクリレート)等を挙げることができる。

【0039】本発明で使用する重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート及び重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートから成る群から選ばれる重合性化合物は、低温メモリ現象を抑制する効果は大きい、直鎖型(メタ)アクリレート誘導体と比較して、液晶デバイスの低電圧駆動化に寄与する効果が小さい。その使用割合は、重合性組成物中の3～80%の範囲であることが好ましい。また、重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート及び重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートから成る単官能型(メタ)アクリレート誘導体中の、重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート及び重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートの割合は、5～90%の範囲が好ましく、10～80%の範囲がより好ましい。

【0040】本発明で使用する重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート及び重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸クロリドと、直鎖脂肪族アルコール又は分岐脂肪族アルコールとを、公知の方法により、(メタ)アクリル化することによって容易に得られる。

【0041】製造原料と成る脂肪族アルコールとしては、汎用の脂肪族アルコールに加え、例えば、東京化成社製の「トリメチルヘキサノール」、「7-エチル-2-メチルウンデカノール」、「ファルネソール」、「ゲラニオール」、「ネロール」、「ネロリドール」等のさまざまな分岐鎖数を有するもの、不飽和基及び分岐鎖を有するものが挙げられる。また、三菱油化社製の「ドバノール23」、「ドバノール25」、「ドバノール4

5」、「協和油化社製の「オキシノール1215」等のアルコールは、直鎖脂肪族アルコールと分岐脂肪族アルコールが混合しているため、そのまま(メタ)アクリルエステル化することにより、重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレートと重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレートとが混合した重合性組成物が得られる。

【0042】本発明で使用する重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸クロリドと、脂環式アルコールとを、公知の方法により(メタ)アクリルエステル化することによって容易に得られる。また、脂環式アルコールと、エポキシ基を有する反応性化合物、環状エステル化合物又は水酸基を有するカルボン酸化合物とを反応させた後、水酸基を(メタ)アクリルエステル化することによっても得られる。

【0043】脂環式アルコールとしては、例えば、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、ノルボルネオール、ビスシクロヘプタンノルボルネオール、ビスシクロペンテニルアルコール、トリシクロデカニルアルコール、コレステロール等を挙げることができる。

【0044】エポキシ基を有する反応性化合物としては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド等のエポキシド化合物；メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、ラウリル、ステアリル、フェニル、2-メチルフェニル、フルフリルの如き基を有するグリシジルエーテル又はグリシジルエステル化合物等を挙げることができる。

【0045】環状エステル化合物としては、例えば、γ-ラクトン、δ-ラクトン等が挙げられる。

【0046】本発明で使用する重合性組成物には、任意成分として、重合体形成性モノマーを併用することができる。

【0047】重合性形成性モノマーとして、例えば、スチレン、クロロスチレン、α-メチルスチレン、ジビニルベンゼン；置換基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、シクロヘキシル、ベンジル、メトキシエチル、ブトキシエチル、フェノキシエチル、アルリル、メタリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル、ジメチルアミノエチル、ジエチルアミノエチルの如き基を有するアクリレート、メタクリレート又はフマレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル又は安息香酸ビニル、アクリロニトリル、セチルビニルエーテル、リモネン、シクロヘキセン、ジアリルフタレート、2-、3-又は4-ビニルピリジン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド又はN-ヒドロキシエチルメタクリルアミド及びそれらのアルキル

エーテル化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート1モルとフェニルイソシアネート若しくはn-ブチルイソシアネート1モルとの反応生成物等を挙げることができる。

【0048】本発明の請求項3記載の液晶デバイスの特徴は、一般式（I）で表わされる化合物又は一般式（I'）で表わされる化合物を含有する液晶材料が、極めて広い温度領域で液晶相を示し、この液晶材料を調光層に含む液晶デバイスが広い温度領域で動作することを見出したことにある。

【0049】従来の光散乱型液晶デバイスは、その動作温度の上限が80℃以下のものがほとんどであり、この原因は、調光層に含まれる液晶材料のネマチック-等方性液体相転移温度 T_{NI} が80℃以下と低いことにあった。更に詳しくは、液晶材料を構成する化合物において、その分子構造中にあるシクロヘキサン環やフェニル環等の環構造の数が2つである化合物を多く混合しているか、環構造の数が3つ又は4つである化合物を少量に制限して混合していることにあった。この環構造の数が3つ又は4つの化合物を多量に混合すれば、ネマチック-等方性液体相転移温度 T_{NI} が上昇することは周知であるが、しかし、同時に結晶相あるいはスメクチック相の温度域が上昇してしまい、例えば、室温においてさえ使用できなくなる新たな問題を抱えていた。また、 T_{NI} が高い液晶化合物の使用は、液晶材料の Δn を増大させる傾向にあった。

【0050】一般式（I）で表わされる化合物又は一般式（II）で表わされる化合物は、比較的 T_{NI} が高いにも係わらず、 Δn が0.1前後か、あるいはこれより小さ

い0.06あるいは更に小さな特性を有していた。

【0051】本発明の請求項3記載の液晶デバイスにおいては、一般式（I）で表わされる化合物又は一般式

（II）で表わされる化合物を必須成分とした液晶材料を用いることによって、このような問題を解決するに至ったものである。後述の実施例からも明らかのように、本発明の液晶デバイスで使用する液晶材料は、室温付近の温度域でも安定したネマチック相を保持し、この材料を用いた本発明の液晶デバイスは、-25℃以下の低温域でも高コントラストで動作可能な優れた特性を有しているのである。

【0052】更に、本発明の請求項4記載の液晶デバイスで使用する液晶材料は、一般式（I）で表わされる化合物又は一般式（II）を含有する液晶組成物に、一般式（III）で表わされる化合物、一般式（IV）で表わされる化合物及び一般式（V）で表わされる化合物から成る第2の化合物群から選ばれる化合物を併用したものである。第2の化合物群から選ばれる化合物を併用することによって、極めて広い温度領域で液晶相を示し、併用前と比較して、 Δn の値の増加が小さく、あるいは Δn の値が低下する効果を奏するものである。

【0053】本発明で使用する一般式（I）で表わされる化合物及び一般式（II）で表わされる化合物のうち、代表的な化合物を下記表1に示した。また、同様に一般式（III）、一般式（IV）及び一般式（V）で表わされる化合物のうち、代表的な化合物を下記表2に示した。

【0054】

【表1】

No.	構造式	m.p.	c.p.
1		65	94
2		42	98
3		57	153
4		36	105
5		56	132
6		22	89
7		23	-
8		37	-15
9		19	-
10		58	159
11		60	130

【0055】

* * 【表2】

No.	構造式	m.p.	c.p.
12		74	214
13		-9	-45
14		-5	-32
15		95	171

【0056】本発明の液晶デバイスは、前記重合性組成物を使用することにより低電圧駆動が可能で、さらに低温メモリー現象を低減し、低温温度域においても高コントラストで駆動することができ、さらに上記液晶材料を使用することにより低温温度域から80℃以上の高温域まで駆動することができる。

【0057】本発明の請求項4記載の液晶デバイスにお

ける第2の特徴は、使用する液晶材料が、透明性固体物質を形成する高分子形成性化合物に対し、高い相溶性を示す点にある。特に、一般式(I)におけるY¹及びZ¹が-COO-、-C₂H₄-又は-C₄H₈-である化合物、一般式(II)で表わされる化合物、一般式(III)におけるY²及びZ²が-COO-、-C₂H₄-又は-C₄H₈-である化合物、又は一般式(IV)で表わされる化

合物を含有させた場合、その効果は顕著であり、これにより広い温度域で高分子形成性化合物とより均一な溶液を得ることができる。このような状態で高分子形成性化合物を硬化させると、片寄りが無いあるいは片寄りが少ない状態で、光散乱性を有する調光層を作製することができ、駆動電圧やコントラスト比にムラのない表示特性を得ると共に、白濁性がより均一な光散乱形液晶デバイスを提供することができる。

【0058】本発明の請求項3記載の液晶デバイスで使用する液晶材料は、一般式(I)で表わされる化合物及び一般式(II)で表わされる化合物から成る第1の化合物群から選ばれる化合物を含有する。より広い液晶相、より小さな Δn で応答性を改善させる目的には、請求項4に示したように、更に、一般式(III)、(IV)及び一般式(V)で表わされる化合物から成る第2の化合物群から選ばれる化合物を含有する液晶材料が好ましい。

【0059】本発明の請求項3で使用する液晶材料中の第1の化合物群に属する化合物の総含有量は、5~10重量%の範囲が好ましく、40~95重量%の範囲が特に好ましい。

【0060】また、請求項4に示したように、液晶材料中に、第2の化合物群に属する化合物を使用する場合、液晶材料中の第2の化合物群に属する化合物の総含有量は、60重量%以下の範囲が好ましく、30重量%以下が特に好ましい。

【0061】また、調光層中の液晶材料の割合は、70~90重量%の範囲が好ましい。本発明の液晶デバイスで使用する液晶材料の複屈折率異方性 Δn は、0.15以下であることが好ましく、0.10以下であることがより好ましく、0.09以下であることが特に好ましい。

【0062】本発明で使用する液晶材料は、上記に示した化合物の他、液晶材料の他の特性、即ち、等方性液体と液晶の相転移温度、融点、粘度、 Δn 、重合性組成物等との溶解性及び透明性固体物質界面の改質等を改善することを目的とし、適宜通常この技術分野で液晶材料として認識されるものを混合してもよい。

【0063】本発明で使用する基板は、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等であっても良く、柔軟性を有する材料、例えば、プラスチックフィルムのような如きものであっても良い。そして、基板は、2枚が対向して適当な間隔を隔て得るものである。

【0064】また、基板は透明性を有し、その2枚の間に挟持される調光層を外界から視覚させるものでなければならない。但し、完全な透明性を必須とするものではない。

【0065】この基板には、目的に応じて透明な電極が、その全面又は部分的に配置されても良い。但し、プラスチックフィルムのような如き柔軟性を有する材料の場合、堅固な材料、例えば、ガラス、金属等に固定したう

えて、本発明の製造方法に用いることができる。

【0066】基板に均一に付着させる透明性固体物質の厚みを制御するために、2枚の基板間には、通常周知の液晶デバイスと同様、間隔保持用のスペーサーを介在させるのが望ましい。

【0067】スペーサーとしては、例えば、マイラー、アルミナ、ロッドタイプのガラスファイバー、ガラスビーズ、ポリマービーズ等種々の液晶セル用のものを用いることができる。

【0068】本発明の液晶デバイスは、透明性電極層を有する2枚の基板間に液晶小滴を透明性固体物質中に分散させた表示素子にも有用なものであることが期待される。基板間に形成される透明性固体物質は、繊維状あるいは粒子状に分散するものでも、液晶材料を小滴状に分散させたフィルムのものでもよいが、三次元網目状の構造を有するものがより好ましい。

【0069】この透明性高固体物質の三次元網目状部分には、液晶材料が充填され、且つ、液晶材料が連続層を形成することが好ましく、液晶材料の無秩序な状態を形成することにより、光学的境界面を形成し、光の散乱を発現させる上で必須である。

【0070】このような透明性固体物質から形成された三次元網目状構造の形状の平均径は、光の波長に比べて大き過ぎたり、小さ過ぎる場合、直線偏光から他の種類の偏光への変換が衰える傾向にあるので、0.2~2 μ mの範囲が好ましい。また、調光層の層厚 d (μ m)と液晶材料の複屈折率異方性 Δn の積 $\Delta n \cdot d$ は0.35~0.8の範囲が好ましく、このため調光層の層厚 d (μ m)は、液晶材料の複屈折率異方性 Δn の値に応じて、2~20 μ mの範囲が好ましく、4~13 μ mの範囲が特に好ましい。

【0071】基板間に形成される透明性固体物質が三次元網目状構造を形成する方法としては、例えば、2枚の基板間に挟持された(a)液晶材料及び、(b)重合性ビニル基を2個以上有する(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する直鎖アルキル(メタ)アクリレート、重合性ビニル基を1個有する分岐アルキル(メタ)アクリレート又は重合性ビニル基を1個有する分岐アルケニル(メタ)アクリレート又は重合性ビニル基を1個有する脂環式アルキル(メタ)アクリレートさらに任意の重合体形成性モノマー及び重合開始剤を含有する調光層形成材料を等方性液体状態を保ちながら活性光線を照射し、重合性組成物を重合させる方法が挙げられる。

【0072】重合用エネルギーは、紫外線、可視光線、電子線等を用いることができるが、紫外線が好適である。紫外線照射による重合性組成物の液晶材料中での重合において光照射強度及び照射量も一定の強さ以上を必要とするが、それは重合性組成物の反応性及び重合開始剤の種類、濃度によって左右され、適切な光強度の選択

により三次元網目状の形成及びその網目の大きさを均一化を図ることができる。更に好ましくは、光照射方法として、時間的、平面的に均一に照射することは、基板間に介在する重合性組成物を瞬間的に強い光を当てて重合を進行させることができるので、網目の大きさを均一化を図る上で効果的である。即ち、適切な光強度でパルス状に照射することにより、均一な三次元網目状の重合体を液晶連続層中に実現できる。

【0073】この三次元網目構造を有する透明性固体物質は、堅固な物に限らず、目的に応じ得る限り柔軟性、弾性を有するものであっても良い。

【0074】重合開始剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1173」）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・ガイギー社製「イルガキュア184」）、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン（メルク社製「ダロキュア1116」）、ベンジジメチルケタール（チバ・ガイギー社製「イルガキュア651」）、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノプロパノン-1（チバ・ガイギー社製「イルガキュア907」）、2,4-ジエチルチオキサントン（日本化薬社製「カヤキュアDET X」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製「カヤキュアEPA」）との混合物、イソプロピルチオキサントン（ワードプレキンソツ社製「カンタキュア-ITX」）とp-ジメチルアミノ安息香酸エチルとの混合物等が挙げられる。

【0075】重合開始剤の使用割合は、重合性化合物総量の0.1～10.0%の範囲が好ましい。

【0076】本発明の液晶デバイスは、1組の偏光手段を直交ニコル状態で挟持して使用することができる。図1は、これを示したものである。この場合、直交とは正確に90°のみを示すばかりではなく、45～135°の範囲で選ぶことができる。

【0077】偏光手段としては、例えば、偏光板やプリズム等を使用することができる。更に、例えば、赤、黄色、緑又は青のいずれかの有色フィルムを少なくとも1つ配置して、液晶デバイスとして利用できる。この例を図2に示す。このような場合、少なくとも1つの光源を配置して液晶デバイスとして利用できる。

【0078】また、光分析装置や光学実験機器の検出素子や分光解析素子等の場合、被分析物や被検出物の旋光性や偏光性を測定する目的には、1つの偏光手段を配置しても良い。光情報機器の演算や光通信機器のスイッチ*

<重合性化合物(a)>

「カヤラッドHX-220」（日本化薬社製の2官能アクリレート）

13.86%

<重合性化合物(b)>

ラウリルアクリレート

3.96%

*等に利用する場合、直線偏光の光を発光する手段を配置して使用することができ、他の偏光手段と組み合わせても良い。

【0079】このようにして製造された液晶デバイスは、本発明者らが光散乱不透明状態と透明状態を利用する液晶デバイスを構成する液晶材料と透明性固体物質について鋭意検討し、液晶材料を特定の液晶化合物を含有する液晶組成物を用いることにより、広い温度範囲で動作が可能で、かつ均一でムラのない表示となることを見出した結果であり、従来の光散乱形液晶デバイスと比較して、広い動作温度範囲を達成し、かつ均一でムラのない表示特性を達成し、屋外等で使用される広告板等の装飾表示板や時計等の表示装置、又は照明装置の調光等に使用される装置に有用なものである。

【0080】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0081】なお、以下の実施例において、偏光手段がない光散乱形液晶デバイスの T_0 、 T_{100} の特性値は以下の記号及び内容を意味する。デバイスを測光上から外した状態で、光源の点灯時の光透過率を100%とし、消灯時の光透過率を0%とし、電圧無印加時のデバイスの光透過率を T_0 、印加電圧の増大に伴って飽和した光透過率を T_{100} とする。また、 V_{90} は、電圧無印加時のデバイスの光透過率(T_0)を0%とし、印加電圧の増大に伴って光透過率が変化しなくなったときの透過率(T_{100})を100%とすると、光透過率90%と成る電圧とする。

【0082】なお、各液晶材料の物性値は以下の記号及び内容を意味する。

T_{N-I} : ネマチック相-等方性液体相転移温度(°C)

$T \rightarrow_N$: 結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度(°C)

V_{th} : 液晶層の厚みdが6 μ mのTN-LCDのしきい値電圧(V)

$\Delta \epsilon$: 誘電異方性

Δn : 複屈折率

T_{MLC} : 液晶材料と高分子形成性化合物を均一溶液となるに必要な温度で混合した混合物において、冷却時に等方性液体からネマチック相に転移温度又は相分離する温度とする。

【0083】（実施例1）

19

20

<重合性化合物 (c) >

「ライトエステル IM-A」

1.98%

(共栄化学社製のイソミリスチルアクリレート)

<重合開始剤>

2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン

0.2%

<液晶材料>

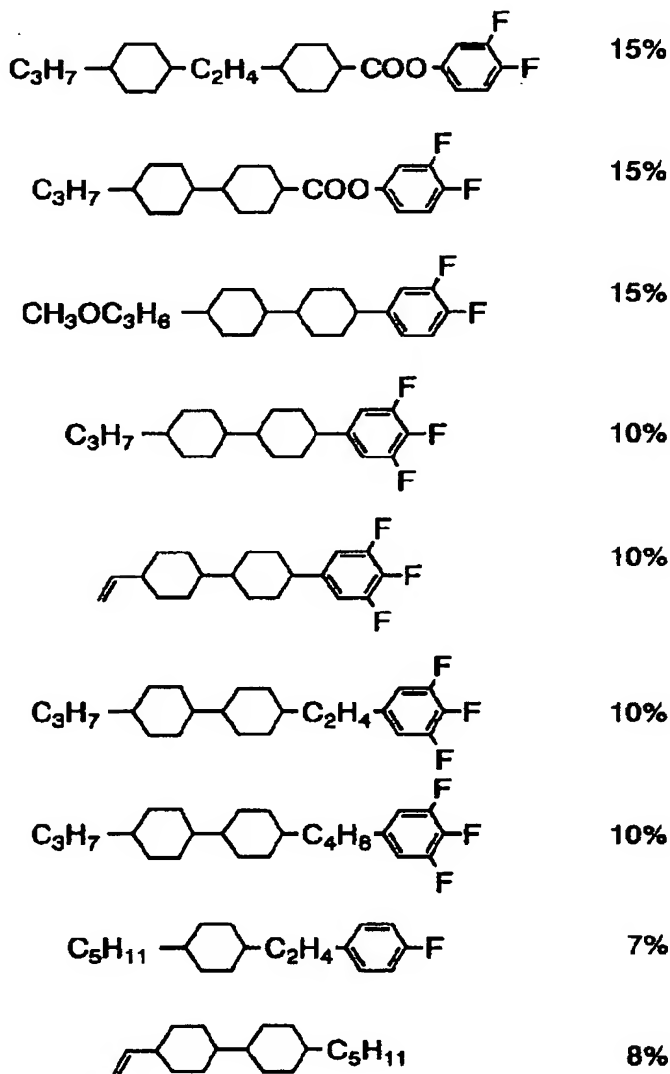
下記液晶組成物 (A)

80%

【0084】上記した材料を加温しながら混合して均一
溶液状態の調光層形成材料を作製した。使用した液晶材
料の物性と得られた調光層形成材料の T_{MLC} は以下の通
りであった。

*

【0085】液晶組成物 (A) の組成：
【0086】
【化12】



【0087】液晶組成物 (A) に係わる物性：

T_{N-I} : 95.0 °C
 $T \rightarrow_N$: -45 °C
 V_{th} : 1.73 V
 $\Delta \epsilon$: 6.8
 Δn : 0.075
 調光層形成材料の T_{MLC} : 46.2 °C

【0088】この均一溶液状態の調光層形成材料を、平
 均粒径 $6 \mu m$ のスプレーが介在した 2 枚の ITO 電極
 ガラス基板を用いて作製した大きさ $20 \times 20 mm$ の空セル
 に、均一溶液の転移温度 T_{MLC} より $8^\circ C$ 高い温度で真
 空注入した。これを、均一溶液の転移温度 T_{MLC} より $3^\circ C$
 高い温度に保持しながら、メタルハライドランプ (8
 $500 W/cm^2$) の下を $3.5 m/分$ の速度で通過させ、 5

0.0 mJ/cm²に相当するエネルギーの紫外線を照射して高分子形成オリゴマーを硬化させて、液晶材料及び透明性固体物質から成る液晶デバイス(A)を得た。

【0089】得られた液晶デバイス(A)について、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。得られた液晶デバイス(A)は、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その室温での値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.45
 T_{90} : 59.0%
 T_{100} : 84.1%
 V_{90} : 13.6V

【0090】また、-25℃での値は以下の通りであった。

T_{90} : 57.1%
 T_{100} : 84.1%
 V_{90} : 25.2V

【0091】-25℃で低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、80℃以上の高温域でも動作が可能であった。

【0092】(実施例2) 実施例1で得た液晶デバイスを、図1に示した1組の偏光板(サンリツ社製)を用いて直交ニコル状態に挟持した。ここで、電圧が印加されていない場合の透過光量と電圧が印加された場合の遮断光量を、図1中に示した方位角 θ と極角 ϕ の方向に対して測定した。光源は白色光の拡散光源を用いた。電圧無印加状態における極角 $\phi=0^\circ$ の方向での透過光量を100%として、測定した光量を規格化した。なお、方位角 θ は偏光板1aの偏光方向を原点とし、極角 ϕ は液晶デバイスの法線方向を原点とした。このような評価に適した装置として、光散乱形液晶表示評価装置「LCD-7000PN」(大塚電子社製)があり、以下、この評価装置を用いて測定し、その結果を図3及び図4に示した。

【0093】図3は方位角 $\theta=0^\circ$ (2枚の偏光板の偏光方向が成す角度が 90°)に、図4は方位角 $\theta=45^\circ$ (2枚の偏光板の偏光方向が成す角度が 45°)にそれぞれ固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を表わしている。線31a及び線32aは、それぞれ電圧無印加時における透過状態の光量を示し、線31b及び線32bは、それぞれ電圧印加時における遮断状態の光量を示している。

【0094】図3に示した結果から、本発明の液晶デバイスは、方位角が偏光方向と一致している場合(方位角 $\theta=0^\circ$; 図3)、極角が大きくなっても、遮断状態の光量が透過状態の光量より大きくなることはなく、透過状態の光量(線31a及び線32a)は極角 ϕ が 0° から 60° の間でほぼ一定な値を保っており、高いコント

ラストを達成している。また、方位角が両偏光方向の間の場合(方位角 $\theta=45^\circ$; 図4)、極角を大きくしても、後述の比較例の如く遮断状態の光量が透過状態の光量を越えることがない。これらの結果から、本発明の液晶デバイスは、コントラストの視角依存性が小さく、視角特性に優れていることが理解できる。

【0095】(実施例3) 実施例1において、セルの大きさを25cm×25cmとした以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

10 【0096】このようにして得た液晶デバイスを、図2に示した断面図のように、1組の偏光板で挟持し、有色フィルターと光源を配置した液晶表示装置を作成した。図中、21は1組の偏光板で挟持した液晶デバイスを、22は有色フィルターを、23は光源を、24は保護板を、25は拡散板を、26は反射板を、27は装置の外装をそれぞれ表わす。1組の偏光板で挟持した液晶デバイス21は、有色フィルター22と入れ換えて配置しても良い。拡散板25は、1組の偏光板で挟持した液晶デバイス21と有色フィルター22の間、或いはこれらの

20 一方と保護板24の間でも良い。
 【0097】有色フィルター22は、表示目的に合わせて図形、文字や画素化して用いても良く、赤、黄色、緑又は青を組み合わせればマルチカラーの液晶表示装置が得られる。単純に、赤、黄色、青のいずれかの有色フィルターを用いれば、標識或いは標示板として利用でき、このような液晶標示装置を組み合わせると、例えば、信号機として使用することもできる。有色フィルターが赤であれば $\Delta n \cdot d$ は大きく設計しても良く、有色フィルターが青であれば、 $\Delta n \cdot d$ は0.4前後に設計すると良い。本発明者らは、上記の種々の条件で本発明の液晶表示装置を作製した。これらの表示特性は、広い視野角で優れた視認性を有していた。

【0098】(実施例4) 反射板を有する場合、外光と視聴覚者の特定の位置によって、表示そのものが識別できなくなることがある。このような例として、水平線近くから太陽光に照らされた信号機がある。いわゆる西日である。実施例4の液晶表示装置を、このような西日に照らされる状態で見たと、識別可能な表示を有していることが確認された。

40 【0099】(比較例1) 実施例1において、<重合性化合物(c)>である「ライトエステルIM-A」を使用せず、<重合性化合物(b)>であるラウリルアクリレートの使用量を5.94%とした以外は、実施例1と同様にして、液晶デバイスを製造した。

【0100】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。また、得られた液晶デバイスの特性は以下の通りであった。

50 $\Delta n \cdot d$: 0.45

23

T_o : 56.3%
 T_{100} : 83.5%
 V_{90} : 14.0V

【0101】また、 -25°C での値は以下の通りであった。

T_o : 82.5%
 T_{100} : 84.1%
 V_{90} : 25.2V

【0102】 -25°C で低温メモリー現象のため T_o が大きく上昇し、コントラストが極端の悪化し、表示品位として問題を有した特性であった。

【0103】(比較例2)実施例1において、平均粒径 $12\mu\text{m}$ のスペーサーを使用した以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0104】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。また、得られた液晶デバイスの特性は以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.90
 T_o : 45.8%
 T_{100} : 82.3%
 V_{90} : 25.3V

【0105】(比較例3)比較例1で得た液晶デバイスを、実施例2と同様にして1組の偏光板(サンリツ社製)で直行ニコル状態に挟持し、光散乱形液晶表示評価装置「LCD-7000PN」を用いて測定し、その結果を図5及び図6に示した。

【0106】図5は方位角 $\theta = 0^{\circ}$ に、図6は方位角 $\theta = 45^{\circ}$ にそれぞれ固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を表わしている。線41a及び線42aは、それぞれ電圧無印加時における透過状態の光量を示し、線41b及び線42bは、それぞれ電圧印加時における遮断状態の光量を示している。

【0107】図5及び図6に示した結果から、この液晶デバイスは、方位角が偏光方向と一致している場合(方位角 $\theta = 0^{\circ}$; 図5)、極角が大きくなっても、遮断状態の光量が透過状態の光量より大きくなることはなかったが、極角が大きくなるに従って、両者の光量の比であるコントラストが低下することが理解できる。また、方位角が両偏光方向の間にある場合(方位角 $\theta = 45^{\circ}$; 40

24

図6)、極角が大きくなると、遮断状態の光量が透過状態の光量を越え、光量の反転が起きてしまう。この光量が反転する極角を反転極角 ϕ_r とする。この反転極角 ϕ_r がより小さい液晶デバイスでは、コントラストが極角に大きく依存し、視角特性が狭いことを示し、反転極角 ϕ_r がより大きい液晶デバイスでは、コントラストの視角依存性が小さく、視角特性に優れていることを示している。両偏光方向の中央の場合、特に図6に示したように方位角 θ が 45° の場合、反転極角 ϕ_r は最も小さくなり、極角 $\phi_r = 61^{\circ}$ において反転が起っている。従って、この液晶デバイスは、コントラストの視角依存性が大きく、視角特性に劣っていることが理解できる。

【0108】(比較例4)実施例1において、平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ のスペーサーを使用した以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。この液晶デバイスの $\Delta n \cdot d$ は0.26である。

【0109】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。しかしながら、この液晶デバイスの通電テストを行ったところショートする場合があります、液晶デバイスとして不適であった。

【0110】(比較例5)比較例3において、セルの大きさを $25\text{cm} \times 25\text{cm}$ とした以外は、比較例3と同様にして液晶デバイスを得た。

【0111】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。しかしながら、この液晶デバイスでは電圧無印加時の表示ムラがひどく、また通電テストを行ったところショートする場合があります、液晶デバイスとして不適であった。

【0112】(比較例6)実施例1において、液晶組成物(A)に代えて、下記液晶組成物(a)を使用し、平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ のスペーサーを使用した以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

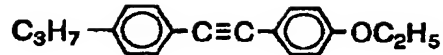
【0113】液晶組成物(a)の組成:

【0114】

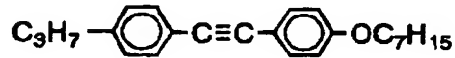
【化13】

25

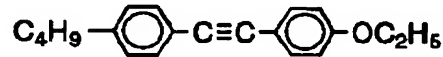
26



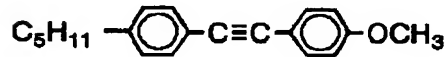
11%



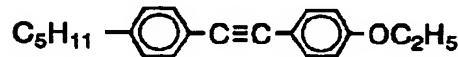
11%



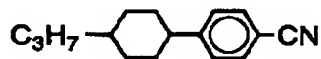
15%



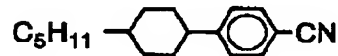
23%



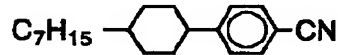
15%



10%



8%



7%

【0115】液晶組成物 (a) に係わる物性：

T_{N-I}	:	65.0	°C
V_{th}	:	2.26	V
$\Delta \epsilon$:	5.4	
Δn	:	0.223	
T_{MLC}	:	20.1	°C

【0116】このようにして得た液晶デバイスの $\Delta n \cdot d$ は 0.78 である。この液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。しかしながら、この液晶デバイスの通電テストを行ったところショートする場合があります、表示素子としては不適であった。

【0117】(比較例 7) 比較例 5 において、平均粒径 6 μm のスペーサーを使用した以外は、比較例 5 と同様にして液晶デバイスを得た。

【0118】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。また得られた液晶デバイスの特性は以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$:	1.34	
T_o	:	5.4	%

T_{100} : 84.3 %

V_{90} : 11.3 V

30 【0119】(比較例 8) 比較例 6 で得た液晶デバイスを実施例 2 と同様にして 1 組の偏光板 (サンリツ社製) で直行ニコル状態に挟持し、光散乱形液晶表示評価装置「LCD-7000PN」を用いて測定し、その結果を図 7 及び図 8 に示した。

【0120】図 7 は方位角 $\theta = 0^\circ$ に、図 8 は方位角 $\theta = 45^\circ$ にそれぞれ固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化した時の光量変化を表わしている。線 51a 及び線 52a は、それぞれ電圧無印加時における透過状態の光量を示し、線 51b 及び線 52b は、それぞれ電圧印加時における遮断状態の光量を示している。

【0121】図 7 及び図 8 に示した結果から、この液晶デバイスは、方位角が偏光方向と一致している場合 (方位角 $\theta = 0^\circ$)、極角が大きくなっても、遮断状態の光量が透過状態の光量より大きくなることはなかったが、極角が大きくなるに従って、両者の光量の比であるコントラストが低下することが理解できる。また、方位角が両偏光方向の間にある場合 (方位角 $\theta = 45^\circ$)、極角が大きくなると、遮断状態の光量が透過状態の光量を越え、光量の反転が起きてしまう。特に図 8 に示したように方位角 θ が 45° の場合、反転極角 ϕ_r は最も小さく

なり、コントラストが反転してしまうことが明らかである。従って、この液晶デバイスは、コントラストの視角依存性が大きく、視角特性に劣っていることが理解できる。

【0122】（実施例5）実施例1において、＜重合性化合物（c）＞として使用した「ライトエステルIM-A」に代えて、「IBX-A」（共栄化学社製のイソボニルアクリレート）1.98%を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0123】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。また、得られた液晶デバイスの特性は以下の通りであった。

T_o : 55.8%
 T_{100} : 83.9%
 V_{90} : 15.1V

【0124】また、-25℃での値は以下の通りであった。

T_o : 53.7%
 T_{100} : 84.0%
 V_{90} : 26.5V

【0125】-25℃で低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、80℃以上の高温域でも動作が可能であった。

【0126】（実施例6）実施例1において、＜重合性

化合物（a）＞として使用した「カヤラッドHX-220」に代えて、「C-2000」（化薬サートマー社製の脂肪族ジアクリレート）13.86%を用いた以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0127】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。また、得られた液晶デバイスの特性は以下の通りであった。

T_o : 56.9%
 T_{100} : 85.0%
 V_{90} : 13.1V

【0128】また、-25℃での値は以下の通りであった。

T_o : 54.3%
 T_{100} : 85.3%
 V_{90} : 24.1V

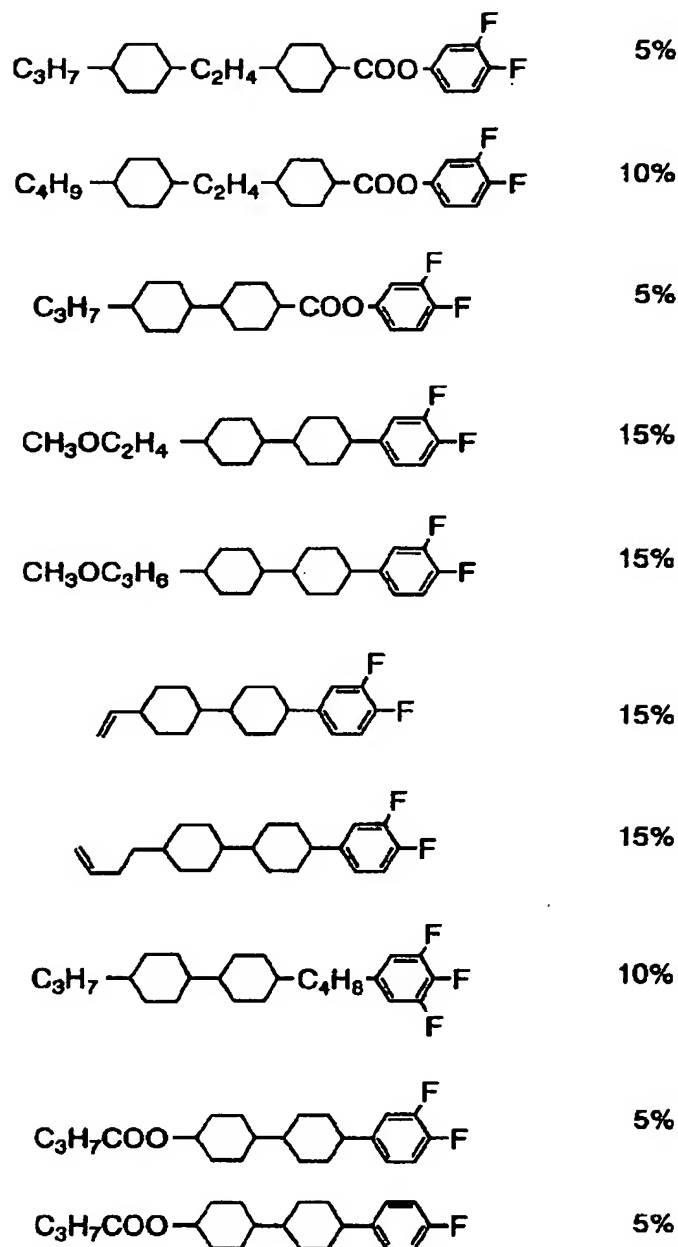
【0129】-25℃で低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、80℃以上の高温域でも動作が可能であった。

【0130】（実施例7）実施例1において、液晶組成物（A）に代えて、下記液晶組成物（B）を使用した以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0131】液晶組成物（B）の組成：

【0132】

【化14】



【0133】液晶組成物 (B) に係わる物性：

T_{N-I} : 115.4 °C

$T \rightarrow_N$: -40 °C

V_{th} : 2.12 V

$\Delta \epsilon$: 6.3

Δn : 0.080

調光層形成材料の T_{MLC} : 51.7 °C

【0134】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0135】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.48

T_o : 56.1%

T_{100} : 87.8%

40 V_{90} : 13.9V

【0136】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o : 54.7%

T_{100} : 87.9%

V_{90} : 24.0V

【0137】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、90°C以上の高温域でも動作が可能であった。

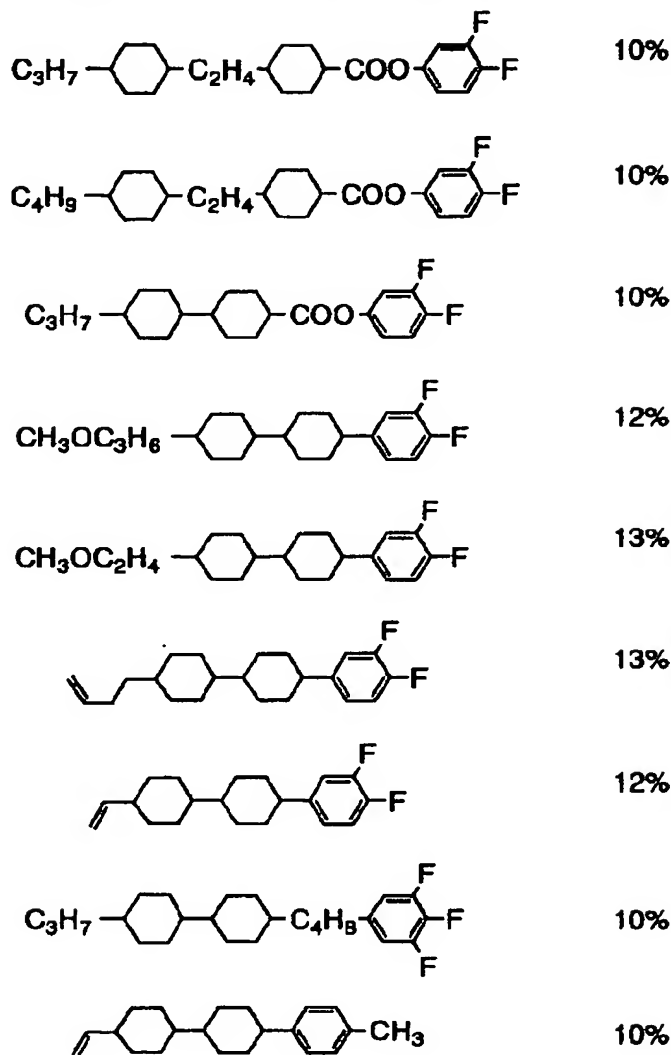
【0138】(実施例8) 実施例1において、液晶組成物 (A) に代えて、下記液晶組成物 (C) を使用した以

外は、実施例 1 と同様にして液晶デバイスを得た。

【0139】液晶組成物 (C) の組成：

* 【0140】

* 【化15】



【0141】液晶組成物 (C) に係わる物性：

T_{N-I} : 121.3 °C

$T \rightarrow N$: -38 °C

V_{th} : 2.29 V

$\Delta \epsilon$: 5.7

Δn : 0.080

調光層形成材料の T_{MLC} : 73.2 °C

T_{100} : 87.7%

V_{90} : 13.6 V

【0144】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o : 58.1%

T_{100} : 86.9%

V_{90} : 24.8 V

【0142】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0143】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.48

T_o : 60.0%

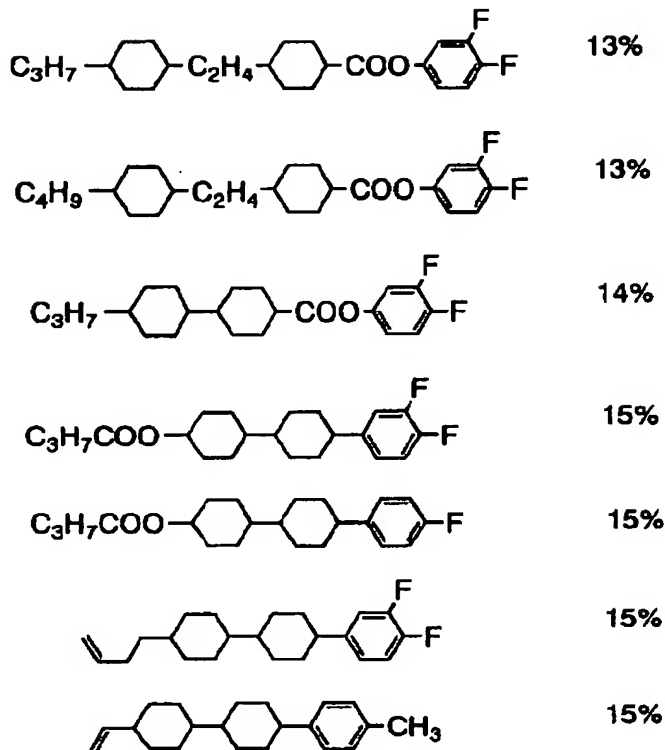
【0145】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、90°C以上の高温域でも動作が可能であった。

【0146】(実施例 9) 実施例 1 において、液晶組成物 (A) に代えて、下記液晶組成物 (D) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして液晶デバイスを得た。

【0147】液晶組成物 (D) の組成：

【0148】

【化16】



【0149】液晶組成物 (D) に係わる物性：

T_{N-I} : 141.1 °C

$T \rightarrow_N$: -26 °C

V_{th} : 3.04 V

$\Delta \epsilon$: 3.8

Δn : 0.087

調光層形成材料の T_{MLC} : 79.2 °C

【0150】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0151】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.52

T_o : 51.3%

T_{100} : 87.8%

V_{90} : 15.0V

【0152】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o : 58.1%

T_{100} : 86.9%

V_{90} : 24.8V

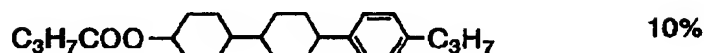
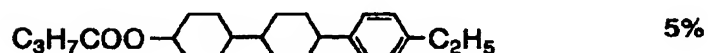
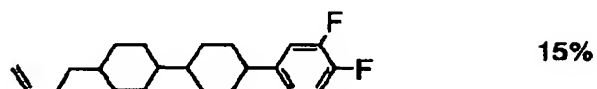
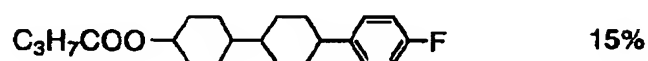
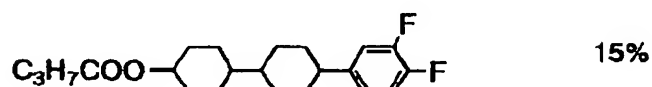
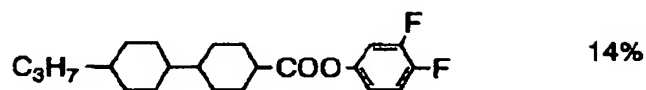
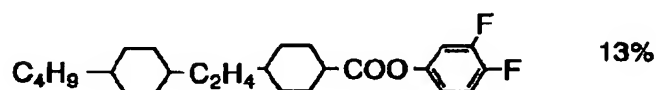
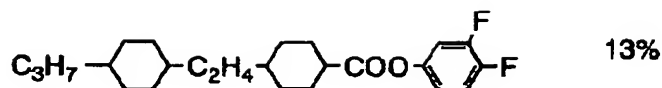
30 【0153】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、90°C以上の高温域でも動作が可能であった。

【0154】(実施例10) 実施例1において、液晶組成物 (A) に代えて、下記液晶組成物 (E) を使用した以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0155】液晶組成物 (E) の組成：

【0156】

【化17】



【0157】液晶組成物 (E) に係わる物性：

T_{N-I} : 142.3 °C

$T \rightarrow N$: -26 °C

V_{th} : 3.13 V

$\Delta \epsilon$: 3.7

Δn : 0.086

調光層形成材料の T_{MLC} : 78.2 °C

【0158】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0159】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.52

T_o : 51.8%

T_{100} : 85.8%

V_{90} : 9.8 V

【0160】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o : 50.0%

30 T_{100} : 85.8%

V_{90} : 17.9 V

【0161】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、90°C以上の高温域でも動作が可能であった。

【0162】(実施例11) 実施例1において、液晶組成物 (A) に代えて、下記液晶組成物 (F) を使用した以外は実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0163】液晶組成物 (F) の組成：

【0164】

40 【化18】

	10%
	10%
	10%
	15%
	10%
	5%
	5%
	10%
	15%
	10%

【0165】液晶組成物 (F) に係わる物性:

T_{N-I}	: 90.1 °C
$T \rightarrow N$: -50 °C
V_{th}	: 1.86 V
$\Delta \epsilon$: 6.5
Δn	: 0.088

調光層形成材料の T_{MLC} : 33.2 °C

【0166】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0167】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラの無い均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$: 0.53
T_o	: 52.8%
T_{100}	: 85.9%

V_{90} : 10.8 V

【0168】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o	: 50.7%
T_{100}	: 86.2%
V_{90}	: 19.5 V


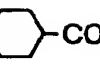



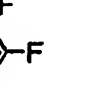








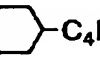






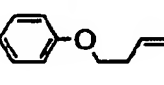

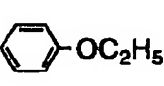

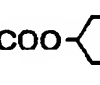


【0169】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、90°C以上の高温域でも動作が可能であった。

【0170】(実施例12) 実施例1において、液晶組成物 (A) に代えて、下記液晶組成物 (G) を使用し、平均粒径 9.6 μm のスパーサーを用いた以外は、実施例1と同様にして液晶デバイスを得た。

【0171】液晶組成物 (G) の組成:

【0172】

【化19】

C_3H_7 -  -  -COO- 	20%
$CH_3OC_3H_8$ -  -  - 	12%
C_3H_7COO -  -  - 	3%
 -  -  - 	15%
C_3H_7 -  -  - C_4H_8 - 	10%
$C_5H_{11}COO$ -  - 	8%
$CH_3OC_3H_8$ -  - 	10%
C_5H_{11} -  -COO- 	6%
C_5H_{11} -  - C_2H_4 - 	6%
C_5H_{11} -  -COO-  - C_3H_7	5%
C_2H_5 -  - C_2H_4 -  - C_7H_{15}	5%

【0173】液晶組成物 (G) に係わる物性：

T_{N-I}	:	87.5	°C
$T \rightarrow N$:	-45	°C
V_{th}	:	1.86	V
$\Delta \epsilon$:	6.6	
Δn	:	0.083	

調光層形成材料の T_{MLC} : 38.8 °C

【0174】このようにして得た液晶デバイスについて、基板間に形成された硬化物の断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、ポリマーから成る三次元ネットワーク構造の透明性固体物質が認められた。

【0175】この液晶デバイスは、低い電圧駆動性と共にムラのない均一な表示を示しており、その値は、以下の通りであった。

$\Delta n \cdot d$:	0.80
T_o	:	46.2%
T_{100}	:	88.3%
V_{90}	:	8.5V

【0176】また、-25°Cでの値は以下の通りであった。

T_o	:	50.7%
T_{100}	:	86.2%
V_{90}	:	19.5V

【0177】-25°Cで低温メモリー現象は発現せずに駆動でき、また、80°C以上の高温域でも動作が可能であった。

【0178】

【発明の効果】本発明の液晶デバイスは、直線偏光した入射光をそのままの状態でも透過させるか、楕円偏光、円偏光或いは90°ずれた直線偏光に変換して透過させるかの調光機能を有し、この調光機能が入射角の変化によって現れる波長依存性を受けにくい調光層を有するものである。これによって、電気的操作により、光を高率に遮断或いは透過することを必要とする素子に利用でき、光分析装置、光学実験機器、光情報機器、光通信機器等に有用である。又、偏光手段と組み合わせた場合、表示

特性で重視されている視角特性の改善にも有用であり、窓、ショーウィンドウに利用されるとともに、文字や図形を表示し、広告板、装飾表示板、時計等の表示装置に利用できるものである。

【0179】本発明の液晶デバイスは、特に低温から高温迄で実用的な駆動が要求される屋外等で使用される表示装置として有用である。

【0180】例えば、信号機等の表示装置には待ち時間の情報や西日対策等の高機能を有したものとして利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶デバイスの構成を示す斜視図である。

【図2】請求項1～6に記載の液晶デバイスと有色フィルターとを組み合わせた請求項7に記載の液晶表示装置の断面図である。

【図3】 $\Delta n \cdot d$ が0.45である実施例2の液晶デバイスにおける方位角 θ を 0° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

【符号の説明】

○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

【図4】 $\Delta n \cdot d$ が0.45である実施例2の液晶デバイスにおける方位角 θ を 45° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

【符号の説明】

○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

【図5】 $\Delta n \cdot d$ が0.90である比較例3の液晶デバイスにおける方位角 θ を 0° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

【符号の説明】

○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

【図6】 $\Delta n \cdot d$ が0.90である比較例3の液晶デバイスにおける方位角 θ を 45° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

【符号の説明】

○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

【図7】 $\Delta n \cdot d$ が1.34である比較例8の液晶デバイスにおける方位角 θ を 0° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

20 【符号の説明】

○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

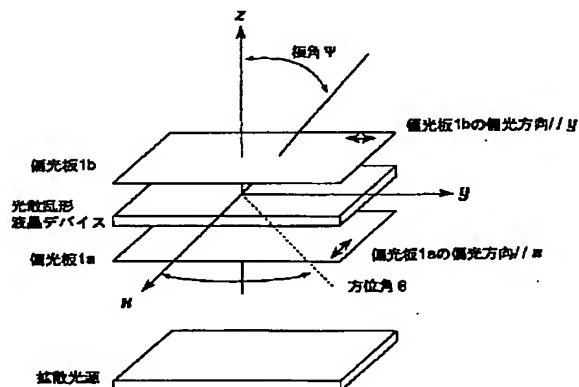
【図8】 $\Delta n \cdot d$ が1.34である比較例8の液晶デバイスにおける方位角 θ を 45° に固定し、極角 ϕ を 0° から 70° まで変化させた時の光量変化を示す図表である。

【符号の説明】

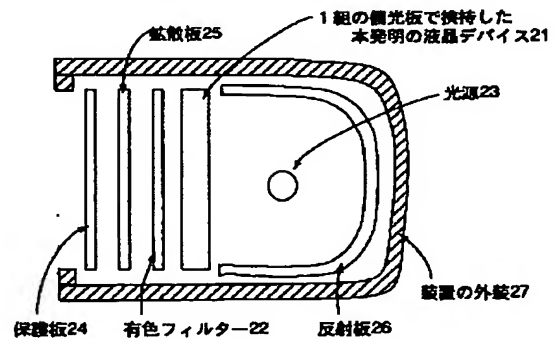
○—○ 電圧印加時の光量

●—● 電圧無印加時の光量

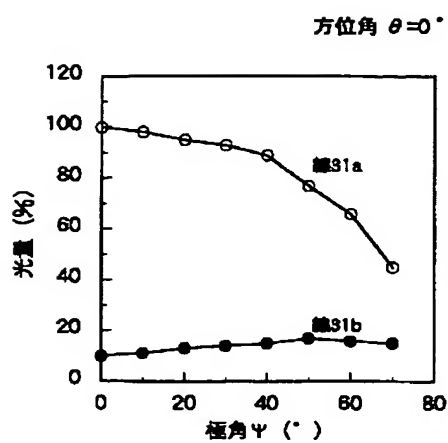
【図1】



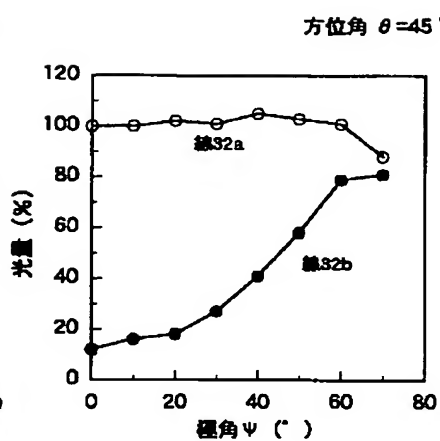
【図2】



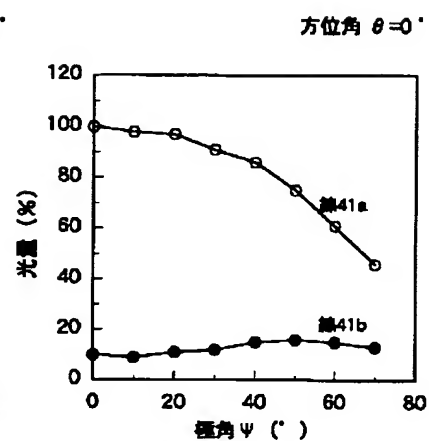
【図3】



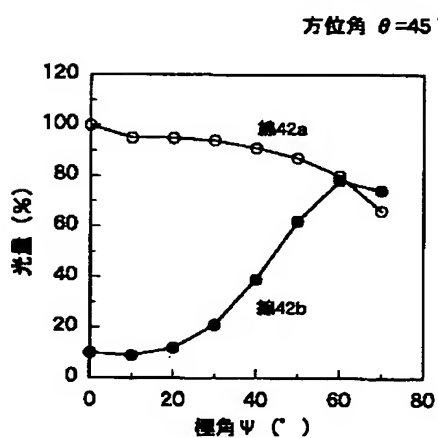
【図4】



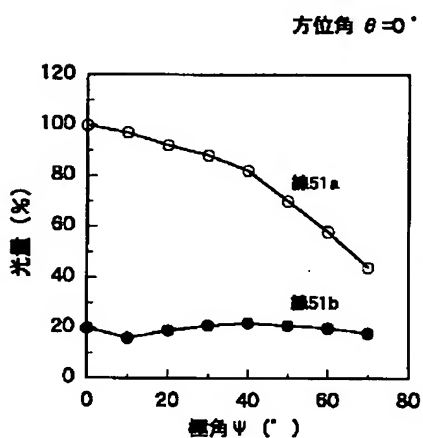
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

